

ハロゲン化セシウム鉛ペロブスカイト薄膜への表面 処理効果と各種環境下での安定性評価

| | |
|-----|---|
| 著者 | 梅田 龍介 |
| 出版者 | 法政大学大学院理工学・工学研究科 |
| 雑誌名 | 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 |
| 巻 | 62 |
| ページ | 1-2 |
| 発行年 | 2021-03-24 |
| URL | http://doi.org/10.15002/00023900 |

ハロゲン化セシウム鉛ペロブスカイト薄膜への 表面処理効果と各種環境下での安定性評価

THE EFFECT OF SURFACE TREATMENT ON CESIUM LEAD HALIDE PEROVSKITE THIN FILM AND STABILITY EVALUATION UNDER VARIOUS ENVIRONMENTS

梅田龍介

Ryusuke UMEDA

指導教員 緒方啓典

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The effect of surface treatment of phenyltrimethylammonium bromide (PTABr), phenyltrimethylammonium iodide (PTAI) or phenyltrimethylammonium chloride (PTACl) onto CsPbIBr₂ thin films were investigated under various environments. It was found that highest durability of CsPbIBr₂ in air when PTACl (1.5 mg/mL) was deposited. When the photostability of CsPbIBr₂ film without PTAX was investigated, the sample under dark changed from α phase to δ phase. On the other hand, it was found that the sample under illumination maintained the α phase peak and the lattice constant decreased.

Key Words : inorganic perovskite, stability, surface treatment

1. 緒言

近年、溶液塗布により低コストで容易に作製可能であるペロブスカイト太陽電池は 25%以上の高いエネルギー変換効率を達成しており、実用化に向けた研究が活発に行われている。同太陽電池においては光活性層として有機カチオンであるメチルアンモニウムやホルムアミジニウムを含んだペロブスカイト化合物が高いエネルギー変換効率を示すことから広く用いられているが、熱や水分に対する安定性が低く、有機カチオンの代わりにアルカリ金属などの無機カチオンを用いることにより熱への安定性が改善されることが報告されている^{[1][2]}。一方、無機カチオンとしてセシウムを用いた CsPbX₃ (X:ハロゲン)薄膜は水分によりペロブスカイト相である α 相から非ペロブスカイト相である δ 相に構造変化を起こすことが報告されている^[3]。また、CsPbI₃ 薄膜上に phenyltrimethylammonium bromide (PTABr)や phenyltrimethylammonium chloride (PTACl)を成膜することにより、 α 相が安定化することが報告されている^{[4][5]}。しかしながら、その詳細な安定化機構や結晶中のハロゲン化物イオンの状態、混晶化による効果等については十分に明らかになっていない。

本研究では、全無機型ペロブスカイト化合物である CsPbIBr₂ 薄膜上に PTABr, phenyltrimethylammonium iodide (PTAI)及び PTACl を成膜し、それらの構造、各種環境下での安定性について評価を行い、その安定化機構について検証を行った。

2. 実験方法

2.1 電子輸送層 (c-TiO₂, m-TiO₂ 膜) の成膜

オゾン処理をした FTO (Fluorine-doped tin oxide)基板を 500°Cのホットプレートにのせ、基板直上より titanium acetylacetonate (TAA)のエタノール溶液 (体積比 1:10) を噴射し、500°C 5 min アニールを行い、c-TiO₂ 膜を成膜した。c-TiO₂ 膜上に Ti ペーストのエタノール分散液 (質量比 1:6) を 70 μ L 滴下後、4000 rpm で 20 s スピンコートし、500°C で 30 min アニールを行い、m-TiO₂ 膜を成膜した。

2.3 ペロブスカイト層の成膜

N₂ 雰囲気下のグローブボックス内で、Cs と Pb のモル比が 1 : 1 となるように CsI と PbBr₂ を混合し DMSO (ジメチルスルホキシド) を加え一晩攪拌し、CsPbIBr₂ 前駆体溶液 (0.8 M) を作製した。100°C に加熱した基板に CsPbIBr₂ 前駆体溶液を 80 μ L 滴下後、2000 rpm で 60 s スピンコートし、その後、基板を 200°C で 10 min アニールを行った。

2.4 PTAX の成膜

PTAX (X:Cl, Br, I) 粉末を 2-プロパノールに溶解させ (0.5 mg/mL, 1.0 mg/mL, 1.5 mg/mL) PTAX 溶液を作製した。ペロブスカイト層の上に PTAX 溶液を 80 μ L 滴下後、3000 rpm で 30 s スピンコートし、150°C, 2 min アニールを行った。

2.5 安定性評価

CsPbIBr₂-PTAX 薄膜の安定性評価は、(RH60~70%) 雰囲気下の暗所で静置して行った。CsPbIBr₂ 薄膜の光安定性評価は、光源としてハロゲンランプを使用し、(RH20~40%) 雰囲気下で静置して行った。

3. 結果

3.1 XRD による評価

成膜した CsPbIBr₂ 薄膜及び CsPbIBr₂-PTAX 薄膜の XRD プロファイルの(100)ピークの拡大図を Fig.1、それぞれの格子定数を Table 1 に示す。

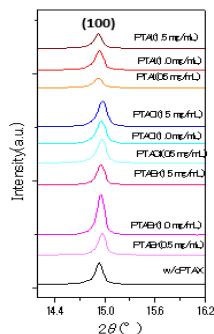


Fig.1. (100) peak of CsPbIBr₂ film and CsPbIBr₂-PTAX film.

Table 1 Lattice constant of CsPbIBr₂ film and CsPbIBr₂-PTAX film.

| | Lattice constant $a(\text{\AA})$ |
|--|----------------------------------|
| CsPbIBr ₂ | 5.944±0.010 |
| CsPbIBr ₂ -PTABr(0.5 mg/mL) | 5.938±0.009 |
| CsPbIBr ₂ -PTABr(1.0 mg/mL) | 5.937±0.008 |
| CsPbIBr ₂ -PTABr(1.5 mg/mL) | 5.931±0.008 |
| CsPbIBr ₂ -PTACl(0.5 mg/mL) | 5.933±0.009 |
| CsPbIBr ₂ -PTACl(1.0 mg/mL) | 5.932±0.008 |
| CsPbIBr ₂ -PTACl(1.5 mg/mL) | 5.931±0.010 |
| CsPbIBr ₂ -PTAI(0.5 mg/mL) | 5.945±0.010 |
| CsPbIBr ₂ -PTAI(1.0 mg/mL) | 5.945±0.010 |
| CsPbIBr ₂ -PTAI(1.5 mg/mL) | 5.943±0.009 |

Fig.1 と Table 1 より試料の晶系は立方晶であり、CsPbIBr₂ 薄膜の上に PTABr, PTACl を成膜した試料は格子定数が小さくなっていることから Br, Cl が CsPbIBr₂ 格子中にドーピングされていると考えられる。一方、PTAI を成膜した試料は、格子定数の変化が小さいことから、I はドーピングされにくいと考えられる。

3.2 XRD による安定性の評価

Fig.2 に XRD より求めた CsPbIBr₂ 薄膜及び CsPbIBr₂-PTAX 薄膜の(100)ピーク強度の (RH60~70%) 雰囲気下での経時変化を示す。

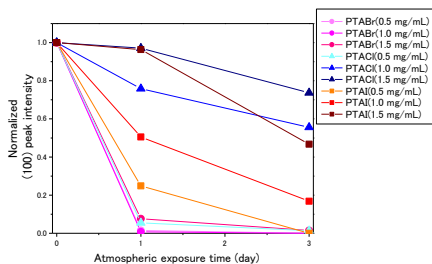


Fig.2. Atmospheric exposure time dependence of the (100) peak intensity of CsPbIBr₂ film.

Fig.3 より PTACl を成膜した試料が最も安定性が高いことが分かった。また、行った条件下では PTAX の濃度が高いほど安定性が高いことが分かった。

3.3 光安定性の評価

PTAX を成膜していない CsPbIBr₂ 薄膜を (RH20~40%) 雰囲気下で暗所と光照射下で静置した際の XRD プロファイルを Fig.3 に示す。

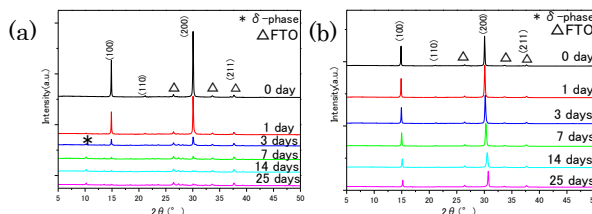


Fig.3. Change in XRD patterns of CsPbIBr₂ film under (a) dark, and (b) illumination.

時間経過に伴い、暗所で静置した試料は δ 相に変化したのに対して、光照射下で静置した試料は、 α 相を維持した。光照射下で静置した試料の XRD プロファイルから求めた格子定数と(100)ピーク位置を Table 2 に示す。

Table 2 Lattice constant and position of (100) peak of CsPbIBr₂ film under illumination.

| | Lattice constant $a(\text{\AA})$ | Position of (100) peak (deg.) |
|---------|----------------------------------|-------------------------------|
| 0 day | 5.940±0.008 | 14.87 |
| 1 day | 5.933±0.008 | 14.88 |
| 3 days | 5.911±0.009 | 14.93 |
| 7 days | 5.906±0.009 | 14.99 |
| 14 days | 5.859±0.033 | 15.09 |
| 25 days | 5.825±0.035 | 15.19 |

Table 2 より試料の晶系は立方晶であり、光照射下での時間経過に伴い、(100)ピークが高角側にシフトし、格子定数が減少することが分かった。

4. 結言

CsPbIBr₂ 薄膜の上に PTABr, PTACl を成膜することにより格子定数が減少したことから、Br, Cl が薄膜全体にドーピングされていることが分かった。PTACl を成膜した試料が最も安定性が高く、PTAX の濃度が高いほど安定性が高いことが分かった。PTAX を成膜していない CsPbIBr₂ 薄膜を大気雰囲気下で暗所と光照射下で静置したところ、暗所に静置した試料は α 相から δ 相に変化し、光照射下で静置した試料は α 相のピークが高角側にシフトし、格子定数が減少することが分かった。

参考文献

- [1]Chong Liu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*2018140113825-3828.
- [2]Rachel E. Beal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 7(2016)746-751.
- [3]J.Lin *et al.*, *Nature Mater.* 17(2018)261-267.
- [4]Y.Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 16691-16696.
- [5]Y.Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 140(2018)12345-12348.